

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17675 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/26, 37/02, C08F 4/24 FUNK, Guido [DE/DE]; Dürerstrasse 5, 67549 Worms (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11, 55234 Flomborn (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf dem Köppel II/11, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08484
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. August 2000 (31.08.2000) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, RU, US, ZA.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 43 167.1 9. September 1999 (09.09.1999) DE Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE LANGE, Paulus [NL/DE]; Kastanienweg 2, 50389 Wesseling (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPPORTED CHROME CATALYSTS AND THE USE THEREOF FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON GETRÄGERTEN CHROMKATALYSATOREN, DEREN VERWENDUNG FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing supported chrome catalysts for the polymerisation of olefins by loading a xerogel carrier with chrome by mixing the xerogel carrier with a volume of a 0.025 to 15 wt. % solution of a chrome compound or with a volume of a 0.025 to 7.8 wt. % Cr-containing solution which is essentially converted into a chromium(VI) compound when said solution is heated in a water-free flow of gas under oxidising conditions to temperatures ranging from 300 to 1,100 °C over a period of 10 to 1,000 min, whereby the xerogel carrier is mixed in a solvent which contains not more than 20 wt. % water. The xerogel is loaded by subsequently vaporising the solvent, whereby the volume of the chromium salt solution used is smaller than the pore volume of the xerogel carrier.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15 gew.-%igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen in einem wasserfreien Gasstrom unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100 °C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min. im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels, wobei das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

WO 01/17675 A1

VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON GETRÄGERTEN CHROMKATALYSATOREN, DEREN VERWENDUNG FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen geträgerter Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sowie die Katalysatoren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Unter geträgerten Chromkatalysatoren werden im Rahmen der Erfindung Chrom-
10 katalysatoren bezeichnet, wie sie zur Polymerisation von α -Olefinen verwendet werden (vgl. M.P. McDaniel, Adv. Cat. 33, Seiten 47 bis 98 (1985)).

Polymerisationskatalysatoren, die Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial und Chrom als aktive Komponente enthalten, spielen eine wesentliche
15 Rolle für die Herstellung von High-Density-Polyethylen (HD-PE).

Die Bedingungen bei der Herstellung der Träger und der Katalysatoren bestimmen die chemische Zusammensetzung, Porenstruktur, Teilchengröße und Form der Katalysatoren. Vor der Polymerisation werden die Katalysatoren bei hohen
20 Temperaturen unter oxidierenden Bedingungen aktiviert, um Chrom auf der Katalysatoroberfläche zu stabilisieren. Anschließend wird der Katalysator durch Zugabe von Ethen oder von zusätzlichen Reduktionsmitteln reduziert, um die katalytisch aktive Spezies auszubilden, die die Polymerisation katalysiert.

- 25 Die Herstellung solcher geträgerter Chromkatalysatoren erfolgt üblicherweise in zwei Stufen. In einem ersten Schritt wird das Trägermaterial zunächst mit einer löslichen Chromverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Anschließend wird in einem zweiten Schritt das Gemisch aus Träger und Chromverbindung im Luftstrom oder im Sauerstoffstrom bei hohen Temperatu-

- 2 -

ren, etwa zwischen 300 und 1100°C calciniert. Die Beschaffenheit des Trägermaterials ist von großer Bedeutung.

Geeignete Träger lassen sich gemäß DE-A 25 40 279 herstellen. Dieses Verfahren
5 betrifft die Herstellung eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO₂) enthaltenen Kieselsäure-Hydrogels, dessen Partikel weitgehend kugelförmig sind,

- 10 - durch Einbringen einer Natrium- bzw. Calciumwasserglaslösung in einem unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,
- tropfenförmiges Versprühen des dabei entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,
- 15 - Erstarrenlassen des Hydrosols in einem gasförmigen Medium zu Hydrogel-Teilchen,
- Waschen der so erhaltenen weitgehend kugelförmigen Hydrogel-Teilchen zum Befreien des Hydrogels von Salzen,
- 20 - Extraktion der Hydrogel-Teilchen mit einem Alkohol bis mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers entfernt sind,
- Trocknung des erhaltenen Hydrogels bei Temperaturen $\geq 160^{\circ}\text{C}$ bei Normaldruck unter Verwendung eines inerten Schleppgases bis der Restalkoholgehalt unter 10 % liegt (Xerogel-Bildung),
- 25 - Einstellen der gewünschten Teilchengröße des erhaltenen Xerogels.

30 Andererseits können die aus DE-A 42 28 883 bekannten Silizium-Aluminium-Phosphat-Träger Anwendung finden.

Die Herstellung der Chromoxidkatalysatoren erfolgt in der Regel gemäß DE-A 25 40 279 oder in einer ähnlichen Art und Weise. Zur Beladung des Katalysatorträgers mit einer Chromverbindung wird das erhaltene Xerogel mittels einer
5 0,05 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung, die unter den unten genannten Reaktionsbedingungen im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Alkohol, der maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, durch Verdampfen des Alkohols mit der gewünschten Menge Chrom beladen und das resultierende Produkt in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-%
10 Sauerstoff enthält, auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min erhitzt.

Die bekannten geträgerten Chromkatalysatoren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Es hat sich gezeigt, dass die Chromverbindung sich vor allen Dingen an den
15 äußeren Bereichen des Katalysatorträgers anlagert, während die inneren Bereiche in weit geringerem Maße benetzt werden. Da aber auch die inneren Bereiche der Katalysatorpartikel an der Katalyse teilhaben, ist eine solche inhomogene Chromverteilung höchst unerwünscht. Im übrigen werden häufig Chrom-Agglomerate beobachtet, die durch die örtlich begrenzte Abscheidung der Chromverbindungen
20 an der Katalysatoroberfläche entstehen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen eines geträgerten Chromkatalysators anzugeben, der über den Katalysatorträger-Partikelquerschnitt eine gleichmäßigere Chromverteilung aufweist und die Bildung von Chrom-
25 Agglomeraten weitgehend vermeidet.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe geht aus von einem Verfahren zum Herstellen geträgerter Chromkatalysatoren durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch

- 4 -

- a) Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen unter oxi-dierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 5 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes
- b) Verdampfen des Lösungsmittels.

10

Die Erfindung ist dann dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

Xerogele sind Gele, die ihre Flüssigkeit auf irgendeine Weise (durch Verdampfen, 15 Abpressen oder Absaugen) verloren haben, wobei sich die räumliche Anordnung des Netzes verändert, so dass die Abstände zwischen den Strukturelementen nur noch Dimensionen von Atomabständen besitzen. Xerogel-Träger lassen sich auf Kieselgel-Basis gemäß DE-A 25 40 279 herstellen. Neben Xerogel-Trägern auf Kieselgel-Basis kommen aber auch Xerogel-Träger auf einer Aluminium-Phos- 20 phat-Basis oder Xerogel-Träger auf der Basis von Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Cogelen oder Aluminium-Silikat-Gelen in Frage (vgl. US-A 2 825 721 oder US-A 2 930 789). Bei der Wahl der Xerogel-Träger werden solche mit einem großen Porenvolumen von bis zu 3 ml/g bevorzugt.

25 Als Lösungsmittel für die Chromverbindung kommen z.B. Alkohole oder C₃-C₅-Alkanone in Frage. C₁-C₄-Alkohole sind bevorzugt, insbesondere Methanol.

Die Einzelheiten der Imprägnierung sind zum Beispiel der DE-A 25 40 279 zu entnehmen. Geeignete Chromverbindungen sind zu Beispiel Chromtrioxid, 30 Chromhydroxid sowie lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure wie Acetat, Oxalat, Sulfat oder Nitrat.

- 5 -

Besonders bevorzugt werden Salze von solchen Säuren eingesetzt, die beim Aktivieren rückstandsfrei im wesentlichen in Chrom(VI) übergehen, wie Chrom(III)nitrat-nona-hydrat. Der Xerogel-Träger wird mit einem Volumen eines Lösungsmittels versetzt, das die Chromverbindung enthält. Das Volumen dieser
5 Chromlösung ist kleiner als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

Das Porenvolumen des Xerogel-Trägers wird durch das im Rahmen des Ausführungsbeispiels beschriebene Verfahren bestimmt (siehe Tabelle 1). Bevorzugt beträgt das Volumen des Lösungsmittels weniger als 95 %, vor allem weniger als
10 90 %, insbesondere 75 bis 85 %, des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.

Anschließend wird der Xerogel-Träger und die Chromlösung (gegebenenfalls unter Zugabe von Fluorierungsmitteln wie ASF, Ammoniumhexafluorosilikat) beispielsweise in einem Doppelkonusmischer gemischt. Das Lösungsmittel und
15 gegebenenfalls das darin enthaltene Wasser werden bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 100 bis 150 °C, und Drücken im Bereich von 1,3 mbar bis 1 bar, bevorzugt von 300 bis 900 mbar, abdestilliert.

Die Aktivierung des Katalysators erfolgt (gegebenenfalls unter Zugabe von Fluorierungsmitteln wie ASF, Ammoniumhexafluorosilikat) unter oxidierenden Bedingungen, z. B. in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 500 bis 800°C, über einen Zeitraum von bevorzugt 60 bis 1000 min, besonders bevorzugt von 200 bis 800
25 min, beispielsweise in einem von Luft durchströmten Wirbelbett.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem Katalysator eines Chromgehalts von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 Gew.-%.

- 6 -

Dieser ist zur Homo- und Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Bevorzugt werden als ungesättigte Verbindungen Ethen oder C₃- bis C₈- α -Monoolefine eingesetzt.

- 5 Es war bisher unbekannt, dass die Menge an Lösungsmittel, in welchem die Chromverbindung aufgelöst wird, die Eigenschaften des geträgerten Chromkatalysators beeinflusst. Bisher wurde mindestens die Menge an Lösungsmittel eingesetzt, die dem Porenvolumen des Trägers entspricht. Der Fachmann erwartet nämlich, dass für eine optimale Chromverteilung alle Poren gefüllt sein müssen.
- 10 So wurden z.B. in US-A 5 231 066 bimodale Kieselgel-Partikel mit einer Chromlösung imprägniert, deren Volumen ein Vielfaches des Porenvolumens des Trägers betrug. Auch in US-A 4 209 603 wurde ein verbesserter geträgerter Chromkatalysator zur Polymerisierung von α -Alkenen offenbart, bei dessen Imprägnierung ein Überschuss von Lösungsmittel eingesetzt wurde.

- 15 Bei der Herstellung von geträgerten Chromkatalysatoren zum Herstellen von Gleitmitteln wurden Xerogel-Träger auf der Basis von Kieselgel mit Lösungen einer Chromverbindung in Essigsäure imprägniert, deren Volumen dem Porenvolumen des Trägers entsprach (US-A 4 967 029 und WO 95/18782).

- 20 Überraschend wurde nun gefunden, dass eine weitere Verringerung des Volumens des Imprägnierungsmittels die Homogenität der Chromverteilung verbessert. Durch Scanning Electron Microscopy (SEM) und Electron Probe Microanalysis (EPMA) wurde nachgewiesen, dass bei Anwendung des erfindungsgemäßen Ver-
- 25 fahrens ein größerer Chromanteil im Innern des Xerogel-Träger-Partikels gebunden wird. Auf diese Weise wird also eine homogenere Verteilung des Chroms erreicht. Darüber hinaus hat die Reduzierung des Volumens des Imprägnierungsmittels zur völligen Überraschung der Fachwelt zur Folge, dass keine Wandbeläge im Imprägnierkessel und im Trocknungsapparat gebildet werden.

30

- 7 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein geträgerter Chromkatalysator, der nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Dieser Katalysator kann erfindungsgemäß zur Polymerisation von Ethen und/oder von C₃-C₁₀- α -Monoolefinen verwendet werden. Aufgrund des verbesserten Herstellungsverfahrens weist
5 der erfindungsgemäße Katalysator eine erhöhte Produktivität auf und führt zu Polymeren mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, zum Beispiel erhöhter Spannungsrissbeständigkeit.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von
10 Ethen und/oder von C₃-C₁₀- α -Monoolefinen, in welchem ein erfindungsgemäßer geträgerter Chromkatalysator als Katalysator zur Anwendung kommt.

Ein weiterer Gegenstand sind Polyethylene, die nach dem vorgenannten Verfahren erhältlich sind.

15

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Ausführungsbeispiel für den Fachmann näher beschrieben.

Beispiel

20

10 kg Xerogel-Träger, der gemäß DE 25 40 279 hergestellt worden ist, und 17 l einer 5,4 gew.-%-igen Lösung von Chrom(III)-nitrat-nona-hydrat in Methanol wurden in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das
25 Methanol abdestilliert. Die so gewonnene Vorstufe hatte einen analytisch ermittelten Chromgehalt von rund 0,0002 mol/g. Mittels SEM und EPMA wurde die Verteilung des Chroms bestimmt.

Das resultierende Produkt wurde in einem Fließbett, welches von Luft durch-
30 strömt wurde, 6 h auf eine Temperatur von 630°C erhitzt und dann wieder abge-

kühlt. Ab 140°C wurde das Fließbett von Stickstoff durchspült, um Sauerstoffspuren (die bei der Polymerisation stören) zu beseitigen.

In einem Vergleichsbeispiel wurden 15 kg desselben Xerogel-Trägers (hergestellt gemäß DE 25 40 279) und 40 l einer 4,1 gew.-%-igen Lösung von Chrom(III)-nitrat-nona-hydrat in Methanol in einem Doppelkonusmischer gemischt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das Methanol abdestilliert. Die so gewonnene Vorstufe hatte ebenfalls einen analytisch ermittelten Chromgehalt von rund 0,0002 mol/g. Die Chromverteilung wurde ebenfalls bestimmt. Anschließend wurde der Katalysator so behandelt, wie für den erfindungsgemäßen Katalysator beschrieben.

Der erfindungsgemäße Katalysator und der Vergleichskatalysator wurden zur Polymerisation von Ethen und Hexen in einem 0,2 m³ großen Schleifenreaktor eingesetzt. Die Einstellung der Schmelzfließrate und der Dichte erfolgte über die Reaktortemperatur und die Comonomerkonzentration im Suspensionsmittel. Als Suspensionsmittel diente Isobutan. Der Reaktorinnendruck betrug 39 bar, die Reaktordichte lag bei ca. 640 kg/m³. Die Polymerisation wurde kontinuierlich und unter Aufrechterhaltung des Ethylenpartialdrucks durchgeführt. Die Daten sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1

Katalysator	Porenvolumen ¹ (ml/g)	Lösungsmittel- menge ² (ml/g)	Cr, außen ³ wE	Cr, innen ³ wE	Cr, a/Cr, i
Beispiel	1,8	1,7	79	21	3,8
Vergleichs- beispiel	1,8	2,7	87	13	6,7

¹Porenvolumen: Der zu prüfende, pulverförmige Stoff wird so lange unter ständiger Durchmischung portionsweise mit Wasser versetzt, bis alle Poren mit Flüssigkeit gesättigt sind, was sich darin äußert, dass das Pulver seine Rieselfähigkeit verliert und anfängt zu klumpen. Das benötigte Flüssigkeitsvolumen pro Gramm Probe entspricht dem Porenvolumen der Probe.

Im Rahmen der Erfindung wurde das Porenvolumen wie folgt bestimmt: 5g des zu prüfenden Stoffes wurden in eine trockene Pulverflasche (150 ml) mit Schraubdeckel eingewogen. Aus einer Bürette wurde dest. Wasser portionsweise zugegeben (zunächst 2 ml, später immer weniger), die Flasche wurde mit dem Schraubdeckel verschlossen und durch kräftiges Schütteln der Inhalt gemischt. Dann wurde die Flasche mit einem kräftigen Schlag auf eine Korkplatte gestellt und anschließend umgedreht. Wenn dabei etwa 1/3 der Probe am Boden der Flasche hängen bleibt, sind die Poren gesättigt. Der Wasserverbrauch wurde abgelesen und auf 1 g der Probe umgerechnet.

Die Standardabweichung der Porenvolumenmesswerte beträgt $\pm 0,02$ ml/g.

²Lösungsmittelmenge: Menge, die für die Imprägnierung eingesetzt wird.

³Chromverteilung: Zur mengenmäßigen Analyse der sich im Katalysatorkorn befindenden Aktivkomponenten werden die Katalysatorkörner in ein unpolares Harz eingebettet und mit Hilfe einer Fräse durchtrennt. Die Harzkomponente muss so beschaffen sein, dass sie nicht mit den Aktivkomponenten reagiert. Anschließend wird auf dem präparierten Anschliff eine etwa 30 nm dicke amorphe Kohlenstoffschicht durch Bedampfen aufgebracht.

Die Darstellung der Elementverteilung im Korn erfolgt mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse. Die auf den Festkörper auftreffenden Elektronen regen in einer Tiefe von 2 bis 3 μm unterhalb des Auftreffpunktes durch Stoßionisation charakteristische Röntgenstrahlung an. Mit einem Detektor kann die vom Festkörper emittierte Röntgenstrahlung energieselektiv detektiert werden. Zur Bestimmung der Elementverteilung wird der Elektronenstrahl zeilenförmig in einem 256 x 256 Punkteraster über die Oberfläche geführt. Durch eine automatische Probentischführung können eine Vielzahl von Katalysatorkörnern vermessen werden. Die maximale laterale Auflösung für die Elementverteilung beträgt 1 μm . Der Chromgehalt wird in der Mitte des Kornquerschnitts und unmittelbar unter der Kornoberfläche bestimmt und in willkürlichen Einheiten (wE) angegeben.

Tabelle 2

Katalysator	Polymerisations- temperatur (°C)	Produktivität ¹ (gPE/gKat.)	Polymerdichte (g/ml) nach ISO1183	HLMI ² (g/10 min.) ISO1133	ESCR ³ (h)
Beispiel	106	4900	0,9463	6,5	38
Vergleichs- beispiel	105	4100	0,9465	6,7	25

¹Produktivität: Angabe in g Polyethylen pro g Katalysator

5

²HLMI: High Load Melt Index gemäß ISO1133

³ESCR-Meßmethode: Scheibenförmige Prüfkörper (Durchmesser 40 mm, 2 mm dick, einseitig geritzt mit einer Kerbe von 20 mm Länge und 0,1 mm Tiefe) werden zur Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit bei 80 °C in eine 1% Nekanil-Lösung eingetaucht und mit einem Druck von 3 bar belastet. Gemessen wird die Zeit bis zum Auftreten von Spannungsrissen.

15

Aus den durchgeführten und wie oben beschriebenen Versuchen zeigt sich, dass der erfindungsgemäße Katalysator eine gleichmäßigere Chromverteilung aufweist, als der Vergleichskatalysator (Chrom, außen /Chrom, innen: 3,8 gegenüber 6,7, siehe Tabelle 1). Bei vergleichbarer Dichte und vergleichbarem Fließverhalten zeigt der erfindungsgemäße Katalysator gegenüber dem Vergleichskatalysator eine um fast 20 % gesteigerte Produktivität und das mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellte Polymer eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit.

25

* * * * *

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Herstellen von geträgerten Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch

10 a) Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen in einem wasserfreien Gasstrom unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min. im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung
15 übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes

b) Verdampfen des Lösungsmittels,

dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung kleiner ist als 95 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.

25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung kleiner ist als 90 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.

- 12 -

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung 75 bis 85 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers beträgt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein C₁-C₄-Alkohol oder ein C₃-C₅-Alkanon ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Methanol ist.
- 10 7. Geträgerter Chromkatalysator für die Polymerisation von Olefinen, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhältlich ist.
8. Verfahren zur Polymerisation von Ethen und/oder von C₃-C₁₀- α -Monoolefinen, gekennzeichnet durch den Einsatz eines geträgerten Chromkatalysators
15 nach Anspruch 7.
9. Polyethylen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8.

20

* * * * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .lional Application No

PCT/EP 00/08484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/26 B01J37/02 C08F4/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 037 911 A (MCDANIEL MAX P ET AL) 6 August 1991 (1991-08-06) claim 7; example 8 ---	1-9
X	US 4 364 939 A (AUTISSIER DENISE ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) claims 22-24 siehe auch Runs 22-24 und Fussnote (11) ---	1-9
X	US 4 967 029 A (WU MARGARET M) 30 October 1990 (1990-10-30) cited in the application example 1 ---	1-9
A	DE 25 40 279 A (BASF AG) 24 March 1977 (1977-03-24) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2001

Date of mailing of the international search report

07/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. :ional Application No

PCT/EP 00/08484

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5037911 A	06-08-1991	US 4806513 A	21-02-1989
		US 5401820 A	28-03-1995
		AT 94151 T	15-09-1993
		CA 1251894 A	28-03-1989
		DE 3587567 D	14-10-1993
		DE 3587567 T	05-01-1994
		EP 0166157 A	02-01-1986
		ES 543553 D	16-07-1986
		ES 8609177 A	16-12-1986
		ES 552105 D	01-09-1987
		ES 8707978 A	16-11-1987
		HU 38559 A, B	30-06-1986
		JP 2115390 C	06-12-1996
		JP 8005934 B	24-01-1996
		JP 60258210 A	20-12-1985
		KR 9302229 B	27-03-1993
		NO 852138 A, B,	02-12-1985
US 4364939 A	21-12-1982	FR 2373285 A	07-07-1978
		AR 214651 A	13-07-1979
		BE 861159 A	24-05-1978
		CH 626897 A	15-12-1981
		DE 2752756 A	01-06-1978
		DK 521177 A	26-05-1978
		ES 463682 A	01-07-1978
		GB 1549930 A	08-08-1979
		JP 53065900 A	12-06-1978
		MX 4325 E	24-03-1982
		NL 7712953 A	29-05-1978
		PT 67322 A, B	01-12-1977
US 4967029 A	30-10-1990	AU 640415 B	26-08-1993
		AU 6447790 A	08-04-1991
		DE 69005443 D	03-02-1994
		DE 69005443 T	14-04-1994
		EP 0454798 A	06-11-1991
		JP 4501582 T	19-03-1992
		WO 9103532 A	21-03-1991
DE 2540279 A	24-03-1977	AT 347122 B	11-12-1978
		AT 668276 A	15-04-1978
		BE 846093 A	10-03-1977
		FR 2323703 A	08-04-1977
		GB 1550951 A	22-08-1979
		GB 1550952 A	22-08-1979
		JP 1314297 C	28-04-1986
		JP 52033984 A	15-03-1977
		JP 60038405 B	31-08-1985